

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное
учреждение высшего
образования
«Сибирский государственный
технологический университет»
(Сиб ГТУ)

пр. Мира, 82, Красноярск, 660049
тел. (391) 266-03-88; факс: 227-23-73

E-mail: sibgtu@sibgtu.ru

www.sibgtu.ru

ОГРН – 1022402652359

ИНН 2466003280 / КПП 246601001

24.11.15 № 66/12
на № _____ от _____

Ученому секретарю
Диссертационного совета
Д 212.267.06
В.С. Малькову

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор – проректор
по научной работе СибГТУ

Г.А. Субоч



дата утверждения

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Киселева Станислава Андреевича на тему “Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейда-Граббса II”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Киселева Станислава Андреевича посвящена изучению процесса метатезисной полимеризации некоторых эфиров 2,3-норборнендикарбоновой кислоты и установлению взаимосвязи между строением реагентов и их реакционной способностью. Тема работы является актуальной, а её результаты имеют важное практическое значение, поскольку возможные области использования получаемых полимеров широки, а исходные соединения для их производства являются дешевым и доступным сырьем.

На основании анализа литературных данных о каталитической метатезисной полимеризации с раскрытием цикла в качестве катализатора автором выбран (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилиден) дихлоро(орто-N,N-диметиламинометилфенилметил)рутений благодаря его устойчивости к действию эфиров и промышленной доступности.

Процессы полимеризации и сополимеризации модельных соединений изучались с использованием современных физико-химических методов анализа, что обеспечивает достоверность полученных результатов.

В работе проведен кинетический анализ реакции, сделано предположение о механизме каталитической полимеризации, предложено кинетическое уравнение для расчета эффективной константы скорости процесса. Сделана попытка установить влияние строения исходных эфиров на их реакционную способность в реакции метатезисной полимеризации. Однако корреляции константы скорости реакции или энергии активации с электронными или стерическими константами заместителей не найдено.

Автором изучено влияние положения заместителей относительно норборненового кольца на скорость полимеризации и её температурную зависимость.

Материалы диссертационной работы достаточно полно опубликованы и апробированы на всероссийских конференциях.

В качестве замечаний можно отметить следующее.

1. Судя по автореферату, все синтетические эксперименты проводились с микроколичествами реагентов. Будут ли соблюдаться найденные кинетические закономерности при осуществлении процесса в производственном масштабе?

2. В работе не приведены погрешности определения констант скорости и активационных параметров полимеризации. В связи с этим возникают вопросы. Если полимеризация для всех эфиров, приведенных в табл.2, протекает по единому механизму, вызывает удивление изменение энергии активации в 1,5 раза и предэкспоненциального множителя в 2 раза в ряду изученных соединений. Особенно непонятны величины $\ln A$ для пентилового и октилового эфиров, которые не характерны для шестичленного внутримолекулярного переходного состояния. Кстати, эффективные константы скорости, рассчитанные по приведенным в табл. 2 и 3 активационным параметрам, не совпадают с константами в таблице.

3. На с. 14 автор утверждает, что в ряду эфиров донорные свойства карбонильного кислорода будут возрастать из-за увеличения индуктивного эффекта растущего радикала. Однако известно, что удлинение алифатического радикала слабо влияет на величину σ^* заместителя, к тому же индуктивный эффект практически не передается через карбоксильную группу.

4. Между приведенными в таблицах энергией активации и

предэкспоненциальным множителем имеется компенсационный эффект. Какова его причина? Что может быть его следствием?

В целом, диссертационная работа Киселева С.А. посвящена решению одной из актуальных проблем химии полимерных материалов на основе эфиров норборнендикарбоновой кислоты – изучению механизма и кинетики полимеризации и сополимеризации, влиянию строения на скорость реакции. Полученные результаты являются новыми научными знаниями в области физической химии каталитической полимеризации и имеют важное прикладное и теоретическое значение.

Автореферат диссертации и список опубликованных работ в полной мере отражают основные положения диссертационной работы. Диссертация полностью соответствует критериям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а её автор, Киселев Станислав Андреевич, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Д.х.н., профессор,
декан факультета химических технологий,
зав. кафедрой физической и
аналитической химии СибГТУ

Л.А. Круглякова

Людмила Алексеевна Круглякова, доктор химических наук 02.00.04,
физическая химия
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный технологический университет»,
пр. Мира, 82, Красноярск, 660049
тел. (391) 266-03-88; факс: 227-23-73
E-mail: sibgtu@sibgtu.ru, www.sibgtu.ru